

C 08 g 26 D 6  
C 07 c 16 C 61  
B 01 j 16 C 613  
13(9) G 42

## ⑩特許公報

昭46-41025

④公告 昭和46年(1971)12月3日

発明の数 1

(全4頁)

1

2

## ⑤4ポリエステルの製造法

②特 願 昭42-77956

②出 願 昭42(1967)12月6日

⑦発 明 者 小林秀彦

東京都板橋区中台3の27の70

同 笹栗麒麟一郎

東京都板橋区中台3の27の6

同 河本央

埼玉県入間郡鶴ヶ島町藤金19

同 大浜博

東京都練馬区上石神井1の127

⑦出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜通1の25の1

代 理 人 弁理士 野間忠夫 外1名

## 発明の詳細な説明

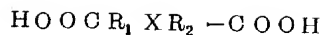
本発明は芳香族二塩基酸とエチレングリコールとからポリエステルを製造する方法に関するものである。その目的とするところは得られるポリエステル重合体の軟化点低下の防止と欠点部分の減少とにある。従来、芳香族二塩基酸とエチレングリコールからポリエステルを製造する際、エチレングリコールのエーテル化反応などの副反応が生起する結果、得られるポリエステルの軟化点がエステル交換法またはビスグリコールエステルを出発物質として製造されたポリエステルに比較して、低下することはよく知られている。これを防止するために種々の添加剤を加えることが提案されているが、本発明の触媒もその一つである。従来、軟化点低下防止剤としてよく知られているものには、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはその化合物がある。しかしながら一般には軟化点低下防止効果と共に触媒効果を兼ねるものが望まれる関係上、しばしばハロゲン化アンモニウム、第3級アミン、アンモニア、弱酸のアンモニウム塩などが、これらの作用のあるものとして推奨されているが加圧高温でのエステル化に使用した場合は

生成物を茶褐色に着色せしめ、かつ異様の臭気を発生せしめるものであつて、到底使用に耐えず、ただ単に常圧低温において使用し得るに過ぎない。従つてこのような化合物では大量のエチレングリコールと長時間の反応時間を必要とし、工業的地から経済性は全く期待できないのは公知の事実である。

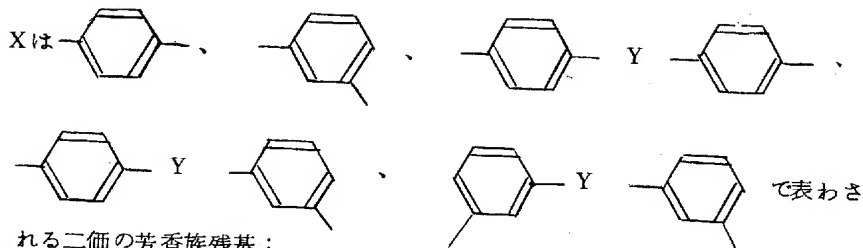
また通常、一般に触媒として使用され、また知られている化合物はいずれも軟化点防止効果を有しないか、またはその効果が僅微なものであつて、別に前記のごとくアルカリ、アルカリ土類金属などの軟化点低下防止剤の添加を必要とする。この場合添加されたアルカリ、アルカリ土類化合物などは芳香族二塩基酸の塩を形成し、その効果が減殺されるために余程の量の金属を添加しなければ十分な効果を期待できない。また、この場合には生成した二塩基酸の塩が紡糸、製膜工程において種々のトラブルを起し、かつ異物となつて繊維およびフィルム中に包含され、商品価値を有する繊維またはフィルムに対して致命的な欠点を与えるに至るものである。

本発明においてはアルミン酸エステルとアルカリ金属、アルカリ土類金属またはそれらのハイドライド、アルコラート、グリコラート、フェノラートなどから選ばれた化合物をエチレングリコール中で反応させて得られる複塩を触媒兼用添加剤として使用することを特徴とするものであるが、この複塩は芳香族二塩基酸とエチレングリコールからポリエステルを製造する場合の触媒としてすぐれた効果を有すると同時に生成ポリマーの軟化点低下防止効果もまた顕著なものである。上記塩は特に加圧高温における二塩基酸とエチレングリコールのエステル化反応においてすぐれた反応促進性と十分な軟化点低下防止効果を示し、また常に反応系に溶存しているために異物となつて析出することはない。

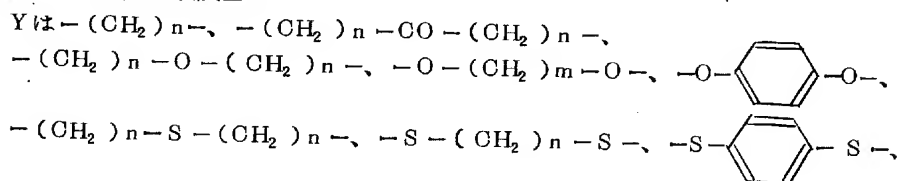
本発明方法の実施に当つて、次の一般式で表わされる芳香族ジカルボン酸が使用される。



$\text{R}_1$  と  $\text{R}_2$  は  $-(\text{CH}_2)_n-$ 、( $n$  は 0、1~4) で;



れる二価の芳香族残基;



$-\text{SO}_2-$  あるいは  $=\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$  で表わされる二価の残基であり;  
 $n$  は 0、1~4、 $m$  は 1~5 である。

本発明において使用される複塩とは一般式

$\text{A}1(\text{OR})_3$  (但し R はメチル、エチル、プロピル、イソプロピルなどのアルキル基、フェニル、トリルなどのアリル基、シクロヘキシルなどのシクロアルキル基、ベンジルなどのアラルキル基を示す。) で表わされるアルミン酸エステルとリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどのアルカリ土類金属またはそれらのハイドライド、アルコラート、グリコラート、フェノラートなどから選ばれた化合物とをエチレングリコール中で 150~200℃ の温度で加熱溶解させて 1 時間程度反応させると形成される複塩で  $\text{M}[\text{A}1(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})(\text{OR})_3]n'$  (但し M は上記金属イオン、 $n'$  は上記金属のイオン価、R は上記アルミン酸エステルの R と同じ意味を表わす。) で示される構造を有していると推定される。この複塩を製造する際、アルミン酸エステル 1 モルに対してアルカリ金属またはその化合物の場合には 1 モル、アルカリ土類金属またはその化合物の場合には 0.5 モル 使用するのが好ましい。

また、この複塩はエチレングリコール溶液となっているのでそのまま芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとの反応に使用できる。この複塩の添加量は二塩基酸に対して金属量で 0.005~0.05% (重量)、好ましくは 0.008~

0.02% である。

なお、この場合二塩基酸、エチレングリコールおよび本発明の触媒たるオルソアルミネートの塩の外に酸化チタン、カーボンブラックなどの添加剤、アジピン酸、ナトリウムスルホフタル酸、ビスフェノール A などの共重合成分を添加してもよく、また亜リン酸、酢酸カルシウム、酸化アンチモン、ゲルマニウムオキシドなどの触媒を添加してもよい。

本発明の触媒は要するに上記二塩基酸とエチレングリコールからポリエステルを製造する場合に最も有効に使用されるものである。従つて本発明の触媒を使用して得られるポリエステルは透明性が良く、軟化点の高い、毛羽、延伸むらのない、すぐれた製品である。

次に本発明について更に詳しく説明するために実施例および参考例を掲げる。

#### 実施例 1

テレフタル酸 100 部、エチレングリコール 50 部にアルミン酸イソプロピルエステルとエチレングリコールとナトリウムとの複塩 0.2 部を加えてオートクレーブ中で 240℃ に加熱し、生成する水を除去しながら圧力を 2.5 kg/cm<sup>2</sup> に保持して 2 時間反応させた。反応率は 98% であった。これにトリフェニルフォスファイト 0.1 部、酸化アンチモン 0.03 部を加えて 275℃ にて 0.1 mmHg で 3 時間重合させて得られた

重合体は極限粘度（フェノール-テトラクロルエタン混合溶媒で測定）0.78、軟化点260℃であつた。

#### 実施例 2

実施例1においてアルミン酸イソプロピルエステルとエチレングリコールとナトリウムの複塩の代わりにアルミン酸イソプロピルエステルとエチレングリコールとカルシウムの複塩 0.25部を使用した以外は全く同じ操作をした。得られた重合体の極限粘度は0.72、軟化点259℃で\*10

\*あつた。




#### 実施例 3~6

実施例においてアルミン酸エステルとエチレングリコールとアルカリ金属の複塩の種類を変えて行なつて、その反応率と軟化点の関係を第1表に示した。

#### 比較例 1

実施例1において複塩を添加しないで行なつた結果を第1表に示した。

第1表 触媒の種類と反応率および軟化点


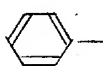
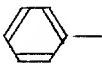

	複塩中の金属の種類	複塩調整に用いられる $Al(OR)_3$ の R の種類	重量 (部)	反応率 (%)	軟化点 (°C)	( $\eta$ )
比較例 1	—	—	—	92	249	0.72
実施例 3	Li	$CH_3CH_2-$	0.15	98	260.5	0.73
実施例 4	Na	$CH_3$ 	0.25	98	260.0	0.75
実施例 5	K	$CH_3O$ 	0.25	97	260.0	0.72
実施例 6	K	 —	0.20	97	259.5	0.75

#### 実施例 7~11

実施例2においてアルミン酸エステルとエチレングリコールとアルカリ土類金属との複塩を変え※

25※て行なつた結果の反応率、軟化点の関係を第2表に示した。

第2表

実施例	複塩中の金属の種類	複塩調整に用いられる $Al(OR)_3$ の R の種類	重量 (部)	反応率 (%)	軟化点 (°C)	( $\eta$ )
7	Mg	 —	0.21	97	260.0	0.75
8	Mg	$CH_3$ 	0.25	97	260.0	0.74
9	Ca		0.21	98	259.5	0.75
10	Sr	$CH_3CH_2-$	0.18	97	259.5	0.78
11	Ba	 —	0.29	98	259.5	0.76

## 実施例 12

実施例1においてテレフタル酸を1・2-ビス  
パラカルボキシフェノキシエタン100部に変え  
た以外は全く同じ操作を行なった。3時間後の反  
応率は99%であり、極限粘度は0.75、軟化  
点は249℃であつた。

## 比較例 2

実施例12において、複塩を添加しないで行な  
つた。その結果反応率は95%であり、極限粘度  
は0.69 軟化点は240℃であつた。

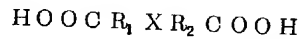
## ※実施例 15

実施例1においてトリフェニルフォスファイト  
0.1部および酸化アンチモン0.03部を除い  
た以外は全く同じ操作を行なった。得られた重合  
5 体の極限粘度は0.70で、軟化点は259.5℃  
であつた。3時間後の反応率は90%であり、軟  
化点は243℃であつた。

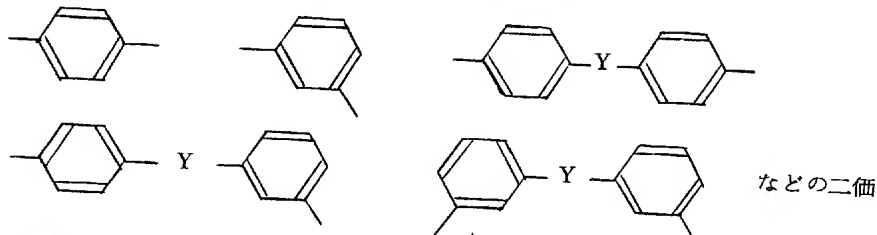
## 特許請求の範囲

1 次の一般式で表わされる芳香族ジカルボン酸

※10と



$\text{R}_1$ と $\text{R}_2$ は $-(\text{CH}_2)_n-$ 、( $n$ は0、1~4の整数)で;  $\text{X}$ は



の残基で;  $\text{Y}$ は $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-$ 、  
 $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$ 、

$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{S}-$ 、

$-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ あるいは $=\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ などの二価の

残基で;  $n$ は0、1~4、 $m$ は1~5の整数である。

とエチレングリコールとを反応せしめる際にアル  
ミン酸エステルとアルカリ金属、アルカリ土類金  
属またはそれらのハイドライド、アルコラート、<sup>35</sup>  
グリコラート、フェノラートなどから選ばれた化  
合物をエチレングリコール中で反応させて得られ  
る複塩を添加することを特徴とするポリエステル

系重合体の製造法。

## 引用文献

特 公 昭31-8596  
特 公 昭37-9846